

## エチレン酸化における銀触媒の活性に対するシンタ ーリングの影響

その他（別言語等） のタイトル	The Effect of Sintering on the Activity of a Silver Catalyst for Ethylene Oxidation
著者	加納 久雄, 鈴木 祥史, 菖蒲 明己
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	3
ページ	713-717
発行年	1972-09-15
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3547">http://hdl.handle.net/10258/3547</a>

# エチレン酸化における銀触媒の活性に対する シンターリングの影響

加納久雄・鈴木祥史・菖蒲明己

## The Effect of Sintering on the Activity of a Silver Catalyst for Ethylene Oxidation

Hisao Kanō, Shōshi Suzuki and Akimi Ayame

### Abstract

The effect of sintering on the catalytic activity of silver was studied experimentally. A decrease in the activity of a freshly prepared silver catalyst was observed during first 50-100 hours of the reaction. This is attributable partly to the sintering of the catalyst at reaction temperatures.

A gradual decrease in the specific surface area of the catalyst was observed for periods up to about 15 hours when it was heated at 250°C, but no further decrease was observed in continued heating.

The formation of some deposits on the surface of the catalyst may also be responsible for the decrease in the activity of the silver catalyst. That the decrease in the catalytic activity was as well observed for a catalyst treated at 250°C over a period of 26 hours as a fresh one, can only be interpreted in terms of the formation of the deposits on the catalyst surface.

### I. 緒 論

あらたに調製した銀触媒上でエチレンの空気酸化を行なうと反応活性の経時的変化が見られ、定常活性をあらわすまでに通常 30 時間程度、触媒によっては 100 時間におよぶ反応継続(定常化)を必要とし、また反応条件を変えた時、相当する定常活性を示すまでに同様に経時的変化が見られることが知られている<sup>1)</sup>。この事実はいかなる原因によるのであろうか、また反応機構とどのように関連しているのであろうか。さらにまたエチレン酸化の工業反応速度論においていかなる意義をもつのであろうか。

銀触媒上のエチレン酸化の反応初期における経時変化の原因として、つぎのふたつが考えられる。

(1) 還元温度と反応温度とのちがい、すなわち反応温度よりも低い温度で還元された触媒が 200~300°C の反応温度で使用するために起こるシンターリング(たとえば、われわれは  $\text{Ag}_2\text{O}$  の水素還元を 50~55°C で実施している)\*。

\* 表面積の測定では  $\text{Ag}_2\text{O}$  の還元を完全に行なうため、また還元容器から吸着容器への秤取・充填の際空气中から吸着する酸素を完全に脱離させるため、50~55°C で還元した触媒をさらに 150°C で 1 hr 還元処理を行なった (II 参照)。

(2) 反応中間体, 反応生成物, あるいはそれらが変化して生成した物質が触媒表面に沈着することによる活性表面の減少。

新調製触媒における初期の活性の経時変化が仮りにシンターリングのみに起因するものであるならば, 反応温度であらかじめ十分加熱処理を行なってシンターした触媒を反応に使用すれば新触媒に見られるような活性の経時変化が観察されない筈である。これに対して触媒表面沈着物の生成が初期活性変化の原因であるとすれば, あらかじめシンターリングを受けた触媒についても同様の経時変化が観察される筈である。

本研究の目的は新調製銀触媒のエチレン酸化反応の初期に見られる活性の経時的低下に対するシンターリングの寄与を実験的に明かにすることにある。この場合シンターリングは触媒の比表面積の減少を結果するものと考え, 表面積の減少によってシンターリングの効果を表わすこととした。

## II. 実験方法

### II-1 触媒の調製法

$\text{AgNO}_3$  と  $\text{KOH}$  (いずれも特級試薬) の水溶液を混合して  $\text{Ag}_2\text{O}$  を沈澱させ, 十分水洗を行なって乾燥した後, その 1 wt% の  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を水溶液として  $\text{Ag}_2\text{O}$  に混合し, 乾燥した。これを  $50\sim 55^\circ\text{C}$  で水素を流しながら 50 hr 還元処理を行なった。

### II-2 反応活性の測定法

エチレンの酸化反応は上記の触媒 0.5 g により, エチレン 3, 空気 97 vol% 混合ガス流速 2  $\ell/\text{hr}$ , 反応温度  $250^\circ\text{C}$  の流通系で行ない, 触媒活性の経時変化を追跡した。

原料ガスおよび生成ガスの分析はガスクロマトグラフィーによった。カラムはポラパック Q を充填した長さ 4 m, 内径 3.5 mm ステンレス管で, 温度は  $100^\circ\text{C}$  とした。キャリアー (水素) 流速 20  $\text{m}\ell/\text{min}$  を用いた。

### II-3 触媒表面積の測定法

著者の 1 人は以前還元銀の比表面積を BET 法 ( $-183^\circ\text{C}$  における  $\text{N}_2$  吸着) によって測定したところ, 約  $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$  であった<sup>2)</sup>。本研究において使用した触媒は II-1 で述べたように助触媒として  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を含むが, その比表面積は銀単独の場合と大差がないと予想される。このような小表面積を精度よく測定するために今回は Bliznakov ら<sup>3)</sup> の装置を改変した 図-1 に示すような装置を使用した。

あらかじめ別の BET 装置 (定容法による液体窒素温度での  $\text{N}_2$  吸着) によって比表面積を測定した  $\alpha$ -アルミナ ( $\text{Al-isopropoxide}$  を  $1300^\circ\text{C}$  で 1 hr 焼成して製したもので, 比表面積は  $3.870 \text{ m}^2/\text{g}$  であった) の重量を種々変えて Bliznakov らの方法で  $P_0$  に対する  $\Delta P_0$  および  $\Delta P$  の関係を測定し検量線を作成した。 $\Delta P_0$  は吸着容器にガラス玉を充填して測定した。ある任意量

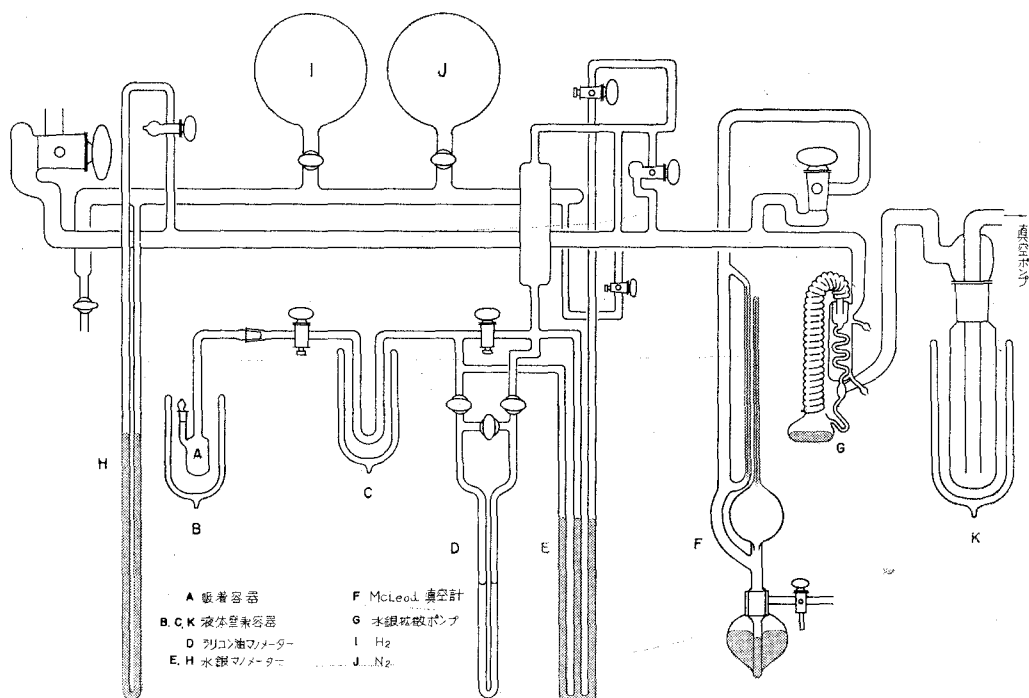
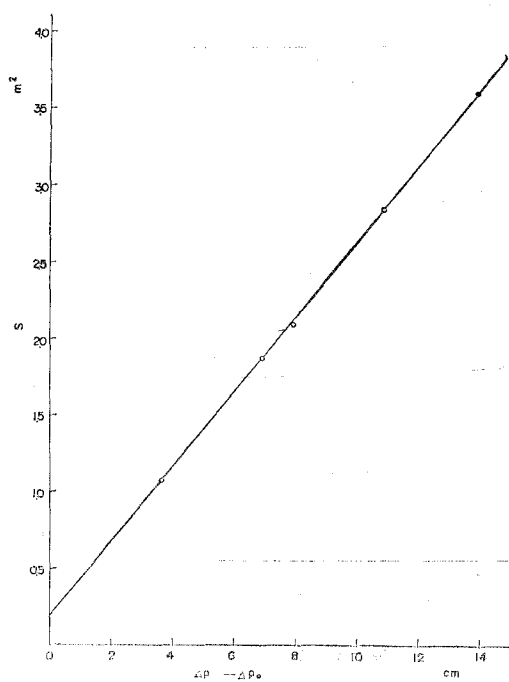


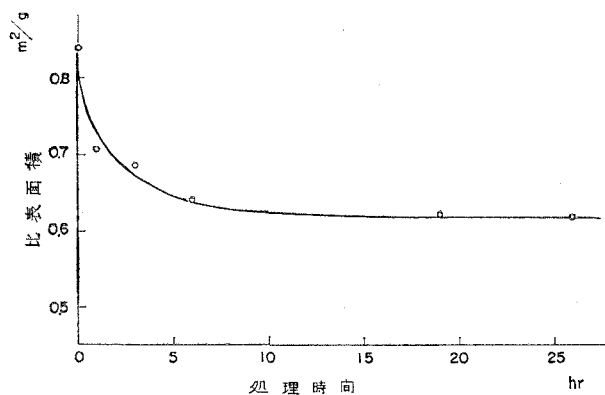
図-1 表面積測定装置

図-2 表面積  $S$  と  $\Delta P - \Delta P_0$  の関係 (検量線)

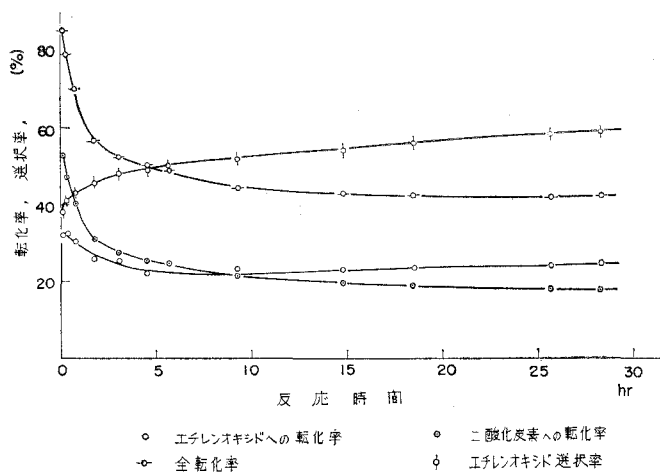
のアルミナについての測定から求めた  $\Delta P$  対  $P_0$  の関係と、アルミナと同容積のガラス玉についての測定から求めた  $\Delta P_0$  対  $P_0$  の関係から、 $\Delta P - \Delta P_0$  が少なくとも  $P_0 = 30-90$  Torr の範囲では  $P_0$  に無関係に一定であった。試料の重量から表面積  $S$  が既知なる故、 $S$  対  $(\Delta P - \Delta P_0)$  の関係を描くことができる。図-2 に示すようにこの関係 (検量線) は直線となった。

### III. 結果と考察

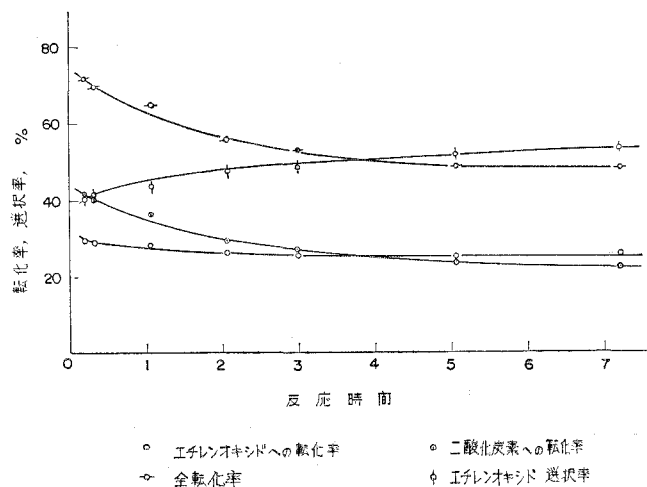
新調製触媒を真空 ( $10^{-5}$  Torr) 中、 $250^\circ\text{C}$  で加熱すると図-3 に示すように比表面積は加熱時間と共に減少するが、 $15\sim 20$  hr 以上になると変化が見られなくなる。一方、熱処理前および熱処理後の触媒活性を測定した結果をそれぞれ図-4 および 図-5 に示す。加熱



図—3 250°C, 真空中 ( $10^{-5}$  Torr) 加熱処理による比表面積の変化



図—4 加熱処理前の触媒活性の経時変化



図—5 真空 ( $10^{-5}$  Torr) 中 250°C, 26 hr 加熱処理後の触媒活性の経時変化

処理前後における比表面積の減少率は26.4%であった。また加熱処理前後における初期活性の低下率は13.6%であった。ここで初期活性は反応時間に対する全転化率の曲線を0 hrに外挿して求めた。活性低下率が表面積の減少率に比較して小さいことは、活性表面の減少の割合が全表面積の減少の割合よりも小さいことを意味するものと思われる。いずれにしても加熱処理による表面積の減少が活性低下の原因のひとつであることが明かである。一方、図-3および4から活性は加熱処理前の触媒の場合ばかりでなく、加熱処理後の触媒においても経時的低下を示している。加熱処理を行なった触媒において初期活性に対する定常活性の低下率は約28%である。図-3の結果を参照すると、26 hrの加熱処理を行なった触媒を同じ温度で反応に使用した場合顕著な表面積の低下はないと考えられる故、28%の活性低下があること、しかもその大部分が初めの3 hr程度の反応時間内に起きるという事実は、活性低下の原因を表面積の減少以外の原因、すなわち緒論で述べた触媒表面沈着物の生成に帰しなければならない。

表面沈着物の挙動に関して現在われわれは別に研究を進めて、その起源、生成条件、エチレン酸化およびエチレンオキシドの酸化におよぼす影響などに関してすでにかんがりの知見を得ているが<sup>4)</sup>、これらについては別途発表する予定である。

以上の結果を要約するとつぎのとおりである。

新調製銀触媒のエチレン酸化初期活性における経時的变化の原因の一部はシンターリングによる表面積の低下、したがって活性表面の減少に帰せられ、他は表面沈着物によって活性座が被覆されることに帰せられる。シンターリングは、たとえば250°Cでは約15~20 hr反応を継続することによって完了し、表面積が一定となる。しかし表面沈着物量は反応条件の複雑な関数であり、エチレン酸化の機構において重要な役割を演じていると考えられるので、反応速度論的とり扱いにあたって詳細な検討が必要と思われる。

表面積測定装置の構成と操作に関しブルガリア科学アカデミー Bliznakov 教授の御助言をたまわったことに謝意を表する。〔第30回触媒討論会(1972)で発表〕

(昭和47年5月15日受理)

## 文 献

- 1) 加納久雄・金塚高次: 室工大研報, **1**, 691 (1954).  
菖蒲明己・金塚高次・馬場 弘・谷口 允・加納久雄: 同上, **6**, 1 (1967).  
Orzechowski, A., Mac Cormack, K. E.: Can. J. Chem., **32**, 388 (1954).
- 2) 加納久雄: 学位論文, 100頁 (1960).
- 3) Bliznakov, G. M., Bakardjiev, I. V., Gocheva, E. M.: J. Cat. **18**, 260 (1970).
- 4) 菖蒲明己・吉田 忠・加納久雄: 第30回触媒討論会 (1972).  
菖蒲明己・加納久雄・金塚高次: 日本化学会第24年会講演予稿集 I, 423 (1971).  
菖蒲明己・沼辺明博・金塚高次・加納久雄: 日本化学会第26年会講演予稿集 I, 1 (1972).